

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4 :  C09C 1/64, C09D 5/38, 5/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 01637  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. März 1988 (10.03.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00407 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1987 (29.07.87)  (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 29 159.5 P 36 36 183.6 (32) Prioritätsdaten: 27. August 1986 (27.08.86) 24. Oktober 1986 (24.10.86) (33) Prioritätsland: DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELL- SCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D- 4400 Münster (DE).  (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TREUTLEIN, Roland [DE/DE]; Kaltenhäuser Weg 16, D-8722 Bergheim- feld (DE). MÜLLER, Bodo [DE/DE]; Mergentheimer Straße 8, D-8700 Würzburg (DE). MAYENFELS, Pe- ter [DE/DE]; Derkskamp 2, D-4400 Münster (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Mün- ster (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Pa- tent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: WATER-DILUTABLE COATING COMPOSITIONS  (54) Bezeichnung: WASSERVERDÜNNBARE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN  (57) Abstract  The compositions described contain binders, an aluminium pigment and an aqueous thinner. They are characterized in that they contain, as aluminium pigment, a pigment obtained by passivation at a temperature of at least 50°C, preferably between 60 and 90°C and ideally at approximately 80°C of an aluminium pigment, covered with a lubricant, in an aqueous passivation solution containing chromic acid and a water-soluble glycol ether having general formula $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ ( $R^1$ being a lower alkyl residue, $R^2$ being either a hydrogen atom or a lower alkyl residue, preferably a $-CH_3$ group, $n$ being a number from 1 to 5) and/or a water-soluble glycol having general formula $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (whereby $R^3$ is either a hydrogen atom or a lower alkyl residue, preferably a $-CH_3$ group, $n$ being a number from 1 to 5).  (57) Zusammenfassung  Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wässriges Verdünnungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wässrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ ( $R^1$ steht für einen niederen Alkylrest, $R^2$ steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, $n$ steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ ( $R^3$ steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, $n$ steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert worden ist.		

## ⑫ 特許公報(B2)

平1-54386

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)11月17日

C 09 D 5/02  
C 09 C 1/64  
C 09 D 5/38PPT  
PBM  
PRF7038-4 J  
7038-4 J  
6944-4 J

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水希釈可能なコーティング組成物

⑯ 特 願 昭62-504880

⑰ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑱ 国際出願 PCT/EP87/00407

⑲ 国際公開番号 WO88/01637

⑳ 国際公開日 昭63(1988)3月10日

㉑ 公表番号 平1-501631

㉒ 公表日 平1(1989)6月8日

優先権主張

㉓ 1986年8月27日 ㉔ 西ドイツ(DE) ㉕ P3629159.5

㉖ 1986年10月24日 ㉗ 西ドイツ(DE) ㉘ P3636183.6

㉙ 発明者

トロイトライン, ロー  
ラントドイツ連邦共和国 DE-8722 ベルクラインフェルト  
カルテンホイザー ヴエーク 16

㉚ 発明者

ミュラー, ボド

ドイツ連邦共和国 DE-8700 ヴュルツブルク メルゲ  
ントハイマー シュトラッセ 8

㉛ 発明者

マイエンフェルス, ベ  
ータードイツ連邦共和国 DE-4400 ミュンスター デルクス  
カンブ 2

㉜ 出 願 人

ビーエーエスエフ ラ  
ツケ ウント フアル  
ベン アクチエンゲゼ  
ルシャフトドイツ連邦共和国 DE-4400 ミュンスター マックス  
ーヴィンケルマン-シュトラッセ 80

㉝ 代 理 人

弁理士 矢野 敏雄 外1名

審 査 官

橋 本 伝 一

㉞ 参 考 文 献

米国特許2522538 (US, A)

英国特許1140052 (GB, A)

国際公開82/02393 (WO, A)

西独国特許公告1220953 (DE, B)

仏国特許2447393 (FR, A)

1

㉟ 請求の範囲

1 展色剤、アルミニウム顔料および水性希釈剤を含有する水希釈可能なコーティング組成物において、クロム酸および一般式  $R^1-(-O-CHR^2-CH_2-)_n-OH$  (式中、 $R^1$  は低級アルキル基を表わし、 $R^2$  は H-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に  $-CH_3$ -基を表わし、 $n$  は 1~5 の数を表わす) の水溶性グリコールエーテルおよび/または一般式  $HO-(-CHR^3-CH_2-O-)_n-H$  (式中、 $R^3$  は H-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に  $-CH_3$ -基を表わし、 $n$  は 1~5 の数を表わす) の水溶性グリコールを含有する不働態化水溶液中で少なくとも 50°C、有利に

2

60~90°C、特に有利に約 80°C の際に滑剤で被覆されたアルミニウム顔料を不働態化することにより得られた顔料をアルミニウム顔料として含有することを特徴とする、展色剤、アルミニウム顔料および水性希釈剤を含有する水希釈可能なコーティング組成物。

2 滑剤で被覆されたアルミニウム顔料として、脂肪族アミンで被覆されたアルミニウム顔料を使用する、請求の範囲第 1 項記載の水希釈可能なコーティング組成物。

3 不働態化水溶液が、クロム酸を少なくとも 1.5 重量%、有利に 1.5~4.0 重量%、特に有利に 2.0 重量%および水溶性グリコールエーテルおよ

3

び／または水溶性グリコールを3～30重量%、有利に7～15重量%、特に有利に10重量%含有した、請求の範囲第1項または第2項記載の水希釈可能なコーティング組成物。

4 水溶性グリコールエーテルとして、 $n$ -ブチルグリコールが使用されている請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の水希釈可能なコーティング組成物。

5 水希釈可能なコーティング組成物中で使用できるアルミニウム顔料の製法において、クロム酸および一般式 $R^1-(O-CHR^2-CH_2)_n-OH$ 〔式中、 $R^1$ は低級アルキル基を表わし、 $R^2$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-CH_3$ -基を表わし、 $n$ は1～5の数を表わす〕の水溶性グリコールエーテルおよび／または一般式 $HO-(CHR^3-CH_2-O)_m-H$ 〔式中、 $R^3$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-CH_3$ -基を表わし、 $n$ は1～5の数を表わす〕の水溶性グリコールを含有する不働態化水溶液中で少なくとも50℃有利に60～90℃、特に有利に約80℃の際に滑剤で被覆されたアルミニウム顔料を不働態化することを特徴とする水希釈可能なコーティング組成物中で使用できるアルミニウム顔料の製法。

#### 明細書

本発明は、展色剤、アルミニウム顔料および水性希釈剤を含有する水希釈可能なコーティング組成物に関する。

展色剤、アルミニウム顔料および水性希釈剤を含有する水希釈可能なコーティング組成物は公知であり、殊に自動車塗装におけるメタリック塗装の製造に使用されている。

今日メタリック塗装は、言わゆる“ベースコートクリアコート”(Basecoat—Clearcoat)一法に従って施こされ、この方法ではアルミニウム顔料を含有した基礎ラッカーを予め塗装し、引続き透明ラッカーで被覆する。

メタリック塗装を得るための水性コーティング組成物の特別な問題は、この水性コーティング組成物が屢々、使用したアルミニウム顔料と水とが水素生成下に反応するような程度に高いpH値を有するというにある。この現象は、殊に密閉容器中でのラッカー材料の保存の際に一連の問題を伴う。

一連の方法が公知であり、この方法を利用する

4

には、全く水素発生が起こらないか、もしくは非常に小さい水素発生しか起こらないように、アルミニウム顔料が不働態化されるべきである。しかしながら、すべてのこれらの方法は、一部が相当の欠点を示す。すなわち、例えば有機安定化剤の使用は、湿潤剤の性質のゆえに、ラッカー皮膜の場合に支障をきたし(感湿性、付着力の支障等)、クロム酸化により不働態化された公知のアルミニウム顔料を使用した場合には、色調およびメタリック塗装のメタリック効果(Flop)における障害は、あきらめなければならない。

本発明は、前記の公知技術の欠点を示さない、首記した種類の水希釈可能なコーティング組成物を提供するという課題を基礎とする。

この課題は、本発明によれば、首記した種類の水希釈可能なコーティング組成物によつて解決され、これらの組成物は、クロム酸および一般式 $R^1-(O-CHR^2-CH_2)_n-OH$ 〔式中、 $R^1$ は低級アルキル基を表わし、 $R^2$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-CH_3$ -基を表わし、 $n$ は1～5の数を表わす〕の水溶性グリコールエーテルおよび／または一般式 $HO-(CHR^3-CH_2-O)_m-H$ 〔式中、 $R^3$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-CH_3$ -基を表わし、 $n$ は1～5の数を表わす〕の水溶性グリコールを含有する不働態化水溶液中で少なくとも50℃、有利に60～90℃、特に有利に約80℃の際に、滑剤で被覆されたアルミニウム顔料を不働化することにより得られた顔料をアルミニウム顔料として含有することによつて特徴づけられている。

本発明による水希釈可能なコーティング組成物は、原理的に水希釈可能なコーティング組成物に適した全ての展色剤を含有してよい。例として、水希釈可能なポリエステル、ポリアクリレートポリウレタンまたはアミノプラスチック樹脂が挙げられる。有利なのは、展色剤の少なくとも一部が水希釈可能なポリウレタン樹脂から成っている。水希釈可能なコーティング組成物である。

本発明による水希釈可能なコーティング組成物は、アルミニウム顔料を含有し、このアルミニウム顔料はクロム酸および一般式 $R^1-(O-CHR^2-CH_2)_n-OH$ 〔式中、 $R^1$ は低級アルキル基を表わし、 $R^2$ はH-原子を表わすかまたは低

5

級アルキル基、有利に $-\text{CH}_3$ -基を表わし、 $n$ は1~5の数を表わす]の水溶性グリコールエーテルおよび/または一般式 $\text{HO}-\text{(CHR}^3-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ 〔式中、 $\text{R}^3$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-\text{CH}_3$ -基を表わし、 $n$ は1~5の数を表わす〕の水溶性グリコールを含有する不動態化水溶液中で少なくとも50°C、有利に60~90°C、特に有利に約80°Cの際に、滑剤で被覆されたアルミニウム顔料を不動態化することにより得られたものである。

意外なことに、不動態化すべきアルミニウム顔料が顔料の製造に必要な滑剤で被覆されている場合にのみ、使用可能な顔料が得られる。望ましい特性を有する顔料を得るためには、滑剤の一定の最小含量を有する顔料を使用せねばならない。滑剤含量は、アルミニウム顔料の製造過程の進行中に調節されるのが有利である。必要な最小含量は、滑剤の性質にも使用したアルミニウム顔料の種類にも左右され、かつ平均的当業者には、わずかに方向づけする試験により迅速に定めることができる。

滑剤としての脂肪族アミンで被覆されたアルミニウム顔料は、極めて有利な性質を有する不動態化顔料に導かれる。脂肪族アミンは、例えば、脂肪酸から所属するニトリルを介し、還元によつて得られた、長鎖の、主として一級のアシルアミンの混合物である。

滑剤で被覆されたアルミニウム顔料として、アルミニウムまたはアルミニウム合金、有利に純粋なアルミニウムから成る一般に公知の常用のアルミニウム顔料は、使用することができる。フレーク状のアルミニウム顔料を使用するのが有利である。アルミニウム顔料は、商業的に得られるペースト状で、別の前処理をせずに使用することができる。

滑剤で被覆されたアルミニウム顔料の不動態化は、クロム酸および一般式 $\text{R}^1-\text{(O}-\text{CHR}^2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{OH}$ 〔式中、 $\text{R}^1$ は低級アルキル基を表わし、 $\text{R}^2$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-\text{CH}_3$ -基を表わし、 $n$ は1~5の数を表わす〕の水溶性グリコールエーテルおよび/または一般式 $\text{HO}-\text{(CHR}^3-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ 〔式中、 $\text{R}^3$ はH-原子を表わすかまたは低級アルキル基、有利に $-\text{CH}_3$ -基を表わし、 $n$ は1

6

~5の数を表わす〕の水溶性グリコールを含有する水溶液中で少なくとも50°C、有利に60~90°C、特に有利に約80°Cで実施される。

更に、この水溶液は、クロム酸化過程に対しガラスの影響を及ぼすさらに別の添加物、例えばフッ化物またはリン酸塩を含有してよい。

特に良好な結果は、不動態化溶液がクロム酸および $n$ -ブチルグリコール( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ )を含有する場合に得られる。

クロム酸濃度ならびにグリコールエーテル濃度もしくはグリコール濃度は、広い範囲内で変動させることができる。本発明による不動態化溶液は、通常クロム酸を少なくとも1.5重量%、有利に1.5~4.0重量%、特に有利には2.0重量%、および水溶性グリコールエーテルおよび/または水溶性グリコールを3~30重量%、有利に7~15、特に有利には10重量%含有する。

不動態化は、新しく配合された不動態化溶液中で実施するのが有利であり、通常10~30分後に終了する。

不動態化の終了後、得られた不動態化された顔料は、不動態化溶液から分離され、かつ水で徹底的に洗浄除去される。更に、こうして得られた不動態化アルミニウム顔料は、一般に公知の方法により水希釈可能なコーティング組成物中に配合される。

本発明による水希釈可能なコーティング組成物は、水希釈剤を含有し、この水希釈剤とは、場合によつてはさらに有機溶剤を含有していてもよい水であることが理解される。

本発明によるコーティング組成物は、展色剤、アルミニウム顔料および水希釈剤とともに、さらに別の一般に公知の添加物、例えば非金属性顔料、流動助剤および流展助剤を含有してよい。

本発明による水希釈可能なコーティング組成物は、有利に基礎コーティング組成物として“ベースコート/クリアコート”-メタリック塗装の製造に使用される。このコーティング組成物は水素発生に対し顕著な安定性を示し、かつ光学的(フロップ、色調等)および工業的(感湿性、耐凝縮水性、中間付着性等)性質において、従来(すなわち、専ら有機溶剤を希釈剤として含有する)の基礎コーティング組成物の使用下で(すなわち希

釈剤としての有機溶剤のみを含有する) 得られた塗装と比較しうるメタリック塗装をもたらす。

本発明によるコーティング組成物の使用可能性は、自動車塗装に限定されるものではない。また、場合によっては前処理された金属、木、プラスチックまたは類似物から成る別の支持体は、単層または多層法でコーティングされていてよい。

さらに本発明は、水希釈可能なコーティング組成物の形で使用できるアルミニウム顔料の製法にも関しており、この方法は、クロム酸および一般式  $R^1-(O-CHR^2-CH_2)_n-OH$  [式中、 $R^1$  は低級アルキル基を表わし、 $R^2$  はH-原子を表わすまたは低級アルキル基、有利に  $-CH_3$ -基を表わし、 $n$  は1~5の数を表わす] の水溶性グリコールエーテルおよび/または一般式  $HO-(CHR^3-CH_2-O)_n-H$  [式中、 $R^3$  はH-原子を表わすまたは低級アルキル基、有利に  $-CH_3$ -基を表わし、 $n$  は1~5の数を表わす] の水溶性グリコールを含有する不働態化水溶液中で少なくとも50°C、有利に60~90°C、特に有利に約80°Cの際に、滑剤で被覆されたアルミニウム顔料を不働態化することによって特徴づけられる。

本発明による方法は、不働態化すべきアルミニウム顔料を、別の前処理なしに、すなわち、殊に顔料製造過程で必要な滑剤を除去せずに、不働態化溶液中に少なくとも50°C、有利に60~90°C、特に有利に約80°Cの際に不働態化することにより実施される。

滑剤の存在は、本方法を実施するにあたり、大きい成果をもたらすには不可欠である。

滑剤としての脂肪酸アミンの使用下に製造されたアルミニウム顔料を使用する場合には、極めて良好な性質を有する顔料が得られる。

実施条件に関する他の詳細は、前記の記載から認めることができる。

本発明方法により得られたアルミニウム顔料は、水希釈可能なコーティング組成物に使用されるのに特に好適である(前記の記載参照)。

次に本発明を実施例につき詳説する。

#### 5 不働態化溶液の製造

$CrO_3$  2重量部を特殊鋼容器またはプラスチック容器中に装入し、かつ熱い蒸留水90重量部に溶かす。この熱いクロム酸溶液にn-ブチルグリコール10重量部を加え、かつ短時間攪拌する(不働態化溶液のpH約0)。

#### アルミニウム顔料の不働態化

滑剤としての脂肪酸アミンの使用下に得られた不働態化すべきフレーク状のアルミニウム顔料を、ペースト状で(固体含量約65重量%、脂肪族もしくは芳香族溶剤の含量約35重量%) 特殊鋼容器またはプラスチック容器に装入し、かつ2~2.5倍量の前記不働態化溶液を添加する。このパッチを80°Cに保持し、かつ15~25分間強力に攪拌する。

次に、不働態化されたアルミニウム顔料を沈澱させ、上澄み溶液をデカンテーションし、かつ不働態化された顔料を上澄み溶液が黄色の色を呈さなくなるまで用水でたびたびすすぐ。

最後に、アルミニウム顔料の電解質含量が水性基礎コーティング組成物に使用するのに低くて十分であるようになるまで、蒸留水でたびたびすすぐ。

こうして不働態化されたアルミニウム顔料を、欧州特許出願第89497号明細書の実施例に記載されたコーティング組成物中に配合する。欧州特許出願第89497号明細書の実験に関する記載部分に記載されているように、二層メタリック塗装に加工された貯蔵安定性のコーティング組成物が得られた。得られた二層メタリック塗装は、顕著な光学的性質および工業的性質を示した。